



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD

(11) 234 682 A1

4(51) C 08 K 5/54
C 08 G 77/42

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 K / 273 229 3	(22)	13.02.85	(44)	09.04.86
(71)	Technische Universität Dresden, Direkt. Forsch. BfSN, 8027 Dresden, Mommsenstraße 13, DD				
(72)	Rühlmann, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil., DD; Jansen, Irene, Dr. rer. nat., DD; Achundov, Elchan, Dr., SU; Hamann, Horst, Dr. rer. nat., DD; Helbig, Dieter, Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von langzeitstabilisierten Polymeren mit HALS-Gruppen				

(57) Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, gegen Licht und Sauerstoff langzeitgeschützte Polymere durch Zumischen hochmolekularer siloxanhaltiger HALS-Verbindungen herzustellen. Die polymeren HALS-Verbindungen sollen hydrolysestabil sein, sich bevorzugt an der Oberfläche der zu schützenden Polymeren befinden, mit ihnen weitestgehend verträglich sein und sich bei einer thermischen Behandlung der geschützten Polymeren nicht verflüchtigen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zunächst polymere HALS-Verbindungen durch anionische Copolymerisation von Olefinen mit cyclischen Siloxanen, Abbruch der Polymerisation mit Essigsäure und Umsetzung der silanolgruppenhaltigen Copolymeren mit alkoxysilan- bzw. alkoxysiloxangruppenhaltigen HALS-Verbindungen hergestellt werden. Die so gewonnenen hochmolekularen HALS-Verbindungen werden anderen Polymeren zugemischt.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von polymeren Langzeitstabilisatoren mit HALS-Gruppen, gekennzeichnet dadurch, daß nichtflüchtige, mit den zu stabilisierenden Polymeren verträglich und sich an der Oberfläche anreichernde HALS-gruppenhaltige Polymere durch anionische Blockcopolymerisation von Olefinen und cyclischen Siloxanen, Abbruch der Polymerisation mit Essigsäure und anschließender Verknüpfung mit alkoxysilan- bzw. alkoxysiloxangruppenhaltigen HALS-Verbindungen unter Bildung einer SiOSi-Bindung gewonnen werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymeren siloxanhaltigen Langzeitstabilisatoren mit HALS-Gruppen.

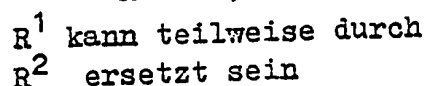
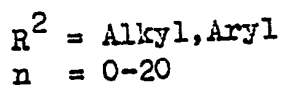
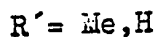
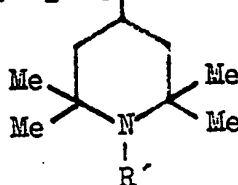
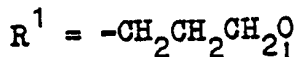
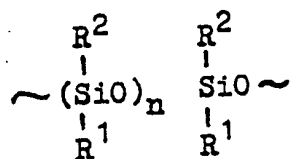
Die genannten HALS-Produkte haben folgende allgemeine Formeln:



wobei A = Polyolefinblock

B = Polysiloxanblock

L' = Silanyl oder Siloxanyl mit HALS-Resten, z. B. sterisch gehinderte Piperidinreste, der allgemeinen Formel:



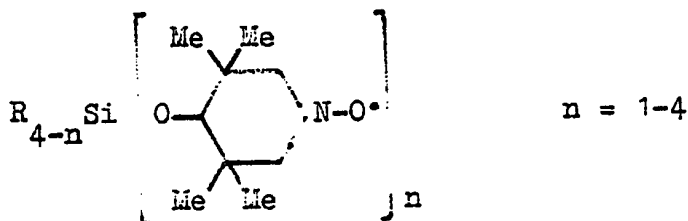
(analoge Verbindungen mit mono- oder trifunktionellen Silaneinheiten sind ebenfalls möglich)

bedeuten.

Die genannten Stabilisatoren können Polymeren zugemischt werden und zeigen dabei eine sehr gute Verträglichkeit mit den zu stabilisierenden Produkten.

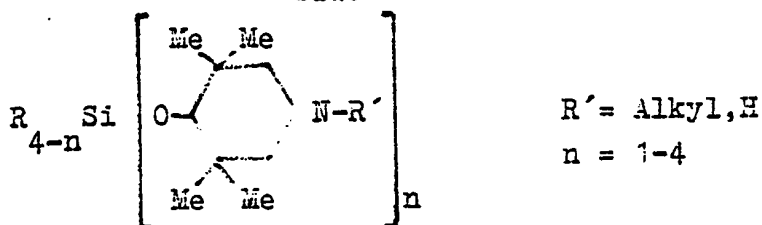
Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der Technik wird die Stabilisierung von Polymeren mit HALS-Verbindungen meist durch physikalisches Zumischen der Stabilisatoren durchgeführt. Auf Grund der hohen Flüchtigkeit neigen die angewendeten Substanzen bei der thermischen Verarbeitung jedoch in erheblichem Maße zum Ausschwitzen. Deshalb wurde versucht, weniger flüchtige, höhermolekulare Verbindungen zu entwickeln. Eine technische Lösung wurde in der Synthese von höhermolekularen Verbindungen wie z. B.

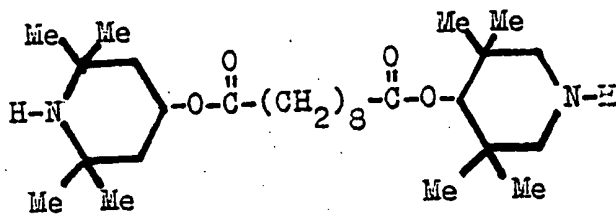


(SU 406833, 407908, 468942, 553262, 610843, 696022, 732324; DT 2204659)

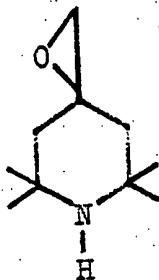
bzw.



Es sind weiterhin höhermolekulare, Si-freie Verbindungen wie z. B.



beschrieben. In einer anderen Lösungsvariante wurden geeignete Verbindungen zu hochmolekularen Produkten polymerisiert.
Zum Beispiel



H
Der Nachteil dieser höhermolekularen HALS-Verbindungen besteht darin, daß sie sich nur zu einem geringen Teil an der Oberfläche des Polymeren befinden, wo sie ihre Hauptwirksamkeit besitzen, d. h., daß ein großer Teil des im Polymer enthaltenen HALS-Produktes wirkungslos bleibt.

Bekannt ist, daß Polyolefin-Polysiloxan-Copolymere in Polyolefinen bevorzugt in die Oberflächenschichten wandern, so daß die Außenschicht eines Polystyren-Polysiloxan-Copolymere enthaltenden Polystyrens aus reinem Polysiloxan besteht. (Clark, D. T.; Dilks, A.; Peeling, J.; Thomas, H. R.; Faraday Discuss. Chem. Soc. **60** [1976] 183-95).

Ziel der Erfindung
Ziel der Erfindung ist es, nichtflüchtige, hydrolyse stabile, polymere HALS-Verbindungen zu gewinnen, die mit dem zu schützenden Polymer gut verträglich sind und gewährleisten, daß die HALS-Reste bevorzugt in den Oberflächenschichten konzentriert sind. Auf diese Weise soll mit einem relativ geringen Anteil an HALS-Verbindung ein maximaler Lichtschutz der Polymeren erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung
Aufgabe der Erfindung ist es, hochmolekulare HALS-Verbindungen herzustellen, die mit dem zu schützenden Polymeren weitestgehend verträglich, hydrolysestabil und nicht flüchtig sind und sich bevorzugt in den Oberflächenschichten befinden. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Polyolefin-Polysiloxan-Copolymere, die an den Siloxanblock gebundene HALS-Reste enthalten, hergestellt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der anderen Polymeren zumischbaren hochmolekularen HALS-Verbindungen besteht in einer anionischen Copolymerisation von Olefinen mit cyclischen Siloxanen und dem Abbruch der Polymerisation mit Essigsäure. Auf diese Weise entstehen Copolymere mit SiOH-Endgruppen. Durch anschließende Umsetzung der SiOH-Endgruppen-Copolymere mit alkoxysilan- bzw. alkoxysiloxangruppenhaltigen HALS-Verbindungen werden unter ROH-Abspaltung und Knüpfung von SiOSi-Bindungen die HALS-Reste kovalent mit dem Polymer verknüpft.

Die anionische Polymerisation wird bevorzugt in aprotischen (z. B. Hexan) oder aprotisch dipolaren Lösungsmitteln (z. B. Tetrahydrofuran) durchgeführt. Die Polymerisationstemperatur liegt bei -80°C bis $+50^{\circ}\text{C}$. Als Initiatoren werden metallorganische Verbindungen der 1. bis 3. Hauptgruppe des Periodensystems (z. B. Li-Alkyle) oder Alkalimetallaromaten, (z. B. Na- oder K-Naphthalen) verwendet.

Bei der Copolymerisation der Olefine mit cyclischen Siloxanen, wie z. B. Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3) oder Oktamethylcyclotetrasiloxan (D_4), entstehen in Abhängigkeit vom verwendeten Initiator Polymeranionen des Typs AB^- bzw. $^-BAB^-$ (A = Polyolefin, B = Polysiloxan) mit Silanolatendgruppen. Diese Polymermono- oder dianionen werden bei Zimmertemperatur mit Essigsäure abgebrochen. Anschließend werden die Silanolgruppen mit alkoxyisilan- bzw. alkoxyisiloxangruppenhaltigen HALS-Verbindungen unter katalytischer Wirkung einer Sn-organischen Verbindung umgesetzt. Dabei entstehen Produkte der allgemeinen Formeln:

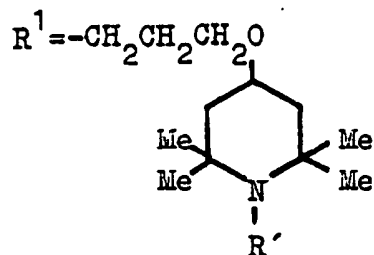
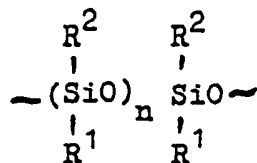


wobei A = Polyolefinblock

B = Polysiloxanblock

L' = Silanyl oder Siloxanyl mit HALS-Resten, z. B.

L' = Silanyl oder Siloxanyl mit HALS-Resten, z. B.:
sterisch gehinderte Piperidinreste, der allgemeinen Formel:



$\text{R}' = \text{Me}, \text{H}$

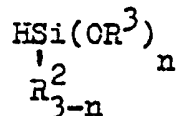
R^1 kann teilweise durch

R^2 ersetzt sein

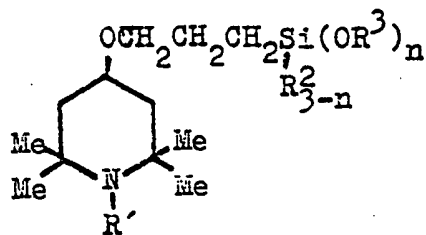
$\text{R}^2 = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$

$n = 0-20$

(analoge Verbindungen mit mono- oder trifunktionellen Silaneinheiten sind ebenfalls möglich) bedeuten. Für das erfindungsgemäße Verfahren können die HALS-Verbindungen z. B. so hergestellt werden, daß zunächst nach bekannten Methoden 2,2,6,6-Tetramethyl- bzw. 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-ol gewonnen und mit Allylchlorid in den entsprechenden Allylether umgewandelt wird. Durch Addition von Alkoxysilanen der Formel:



an den Allylether entstehen Produkte der folgenden Formel:



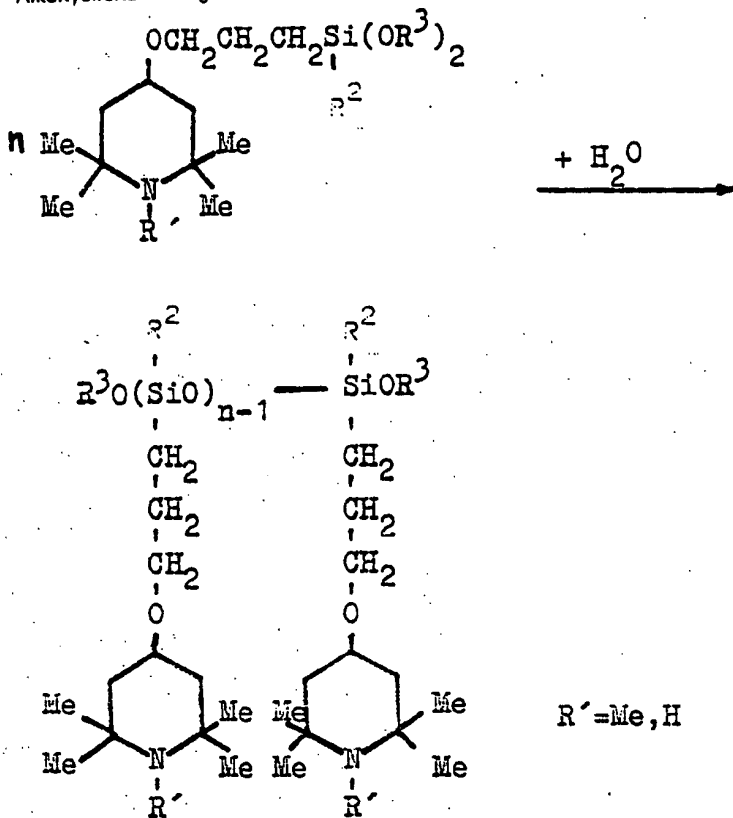
$\text{R}' = \text{Me}, \text{H}$

$\text{R}^2 = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$

$\text{R}^3 = \text{Me}, \text{Et}$

$n = 1-3$

Die entsprechenden di- und trifunkti nellen Alkoxysilane mit HALS-R sten können schließlich durch partielle Hydrolyse in Alkoxysiloxane umgewandelt werden. Beispielsweise reagiert ein difunkti nelles Alkoxysilan nach folgender Gleichung:



Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Nichtflüchtigkeit der zugesetzten HALS-Verbindung, seine Hydrolysestabilität und Verträglichkeit mit dem zu schützenden Polymer sowie die Anreicherung des Stabilisators an der Oberfläche des zu stabilisierenden Polymeren. Die genannten Vorteile stellen einen technischen Fortschritt der bisher bekannten Lösungen dar.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Stabilisierung von polystyrenhaltigen Polymeren mit der Polystyren-Polysiloxan-HALS-Verbindung des Typs L'BA
Zur Herstellung des Stabilisators werden 15,6 g (0,15 Mol) Styren mit 0,04 g ($6,3 \cdot 10^{-4}$ Mol) n-Butyllithium (gelöst in 5 ml Hexan) als Initiator in Tetrahydrofuran bei -78°C unter inerten Bedingungen anionisch polymerisiert. Anschließend werden 15,6 g (0,07 Mol) Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3), gelöst in 40 ml Tetrahydrofuran, bei Zimmertemperatur zugesetzt und die Mischung auf $30-50^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach beendeter Copolymerisation wird mit 1 ml Essigsäure abgebrochen und danach 1 g einer Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt.

Die Polymerlösung wird anschließend mit 0,48 g ($1,26 \cdot 10^{-3}$ Mol) Ethoxymethylphenyl (1,2,2,6,6-pentamethylpiperid-4-yloxy)-propylsilan sowie einigen Tropfen Di-butyl-Sn-dilaurat versetzt und eine Stunde auf 100°C erhitzt.

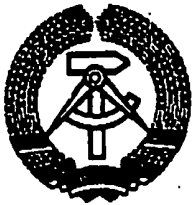
Zur Aufarbeitung wird die Polymerlösung aus Methanol gefällt und umgefällt. Nach dem Absaugen wird das Polymer eine Woche im Vakuumtrockenschrank bei 60°C getrocknet.

Zur Stabilisierung von Polystyren wird die entsprechende Menge der hochmolekularen HALS-Verbindung zusammen mit dem zu stabilisierenden Polymer in einem Vibrator nach M. v. Ardenne vermischt. Für größere Mengen eignen sich alle bekannten Mischverfahren.

Beispiel 2: Stabilisierung von polybutadienhaltigen Polymeren mit der Polybutadien-Polysiloxan-HALS-Verbindung des Typs L'BA

Zur Herstellung des Stabilisators werden 37,4 g (0,69 Mol) Butadien mit 1,19 g ($1,8 \cdot 10^{-2}$ Mol) n-Butyllithium (gelöst in 17,8 ml Hexan) als Initiator in Hexan bei 50°C unter inerten Bedingungen anionisch polymerisiert. Anschließend werden 17,5 g (0,079 Mol) Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3), gelöst in 50 ml Tetrahydrofuran, zugesetzt.

Im weiteren wird wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 234 683 A1

4(51) C 08 K 5/54
C 08 G 77/42

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 K / 273 230 B

(22) 13.02.85

(44) 09.04.86

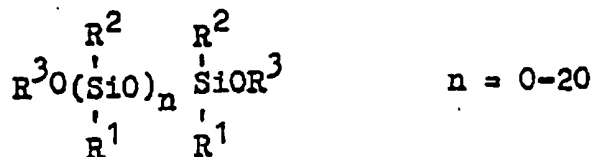
(71) Technische Universität Dresden, Direkt. Forsch., 8027 Dresden, Mommsenstraße 13, DD
(72) Rühlmann, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil., DD; Jansen, Irene, Dr. rer. nat., DD; Achundov, Elchan, Dr., SU;
Hermann, Horst, Dr. rer. nat., DD; Heibig, Dieter, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von polymeren Langzeitstabilisatoren mit HALS-Gruppen

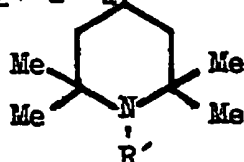
(57) Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, gegen Licht- und Sauerstoffeinwirkung langzeitgeschützte Polymere herzustellen. Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe dadurch gelöst, daß zunächst durch anionische Copolymerisation von Olefinen mit cyclischen Siloxanen und Abbruch der Polymerisation mit Essigsäure silanolgruppenhaltige Polymere hergestellt werden. Zur Stabilisierung werden diese Polymere mit alkoxysilan- bzw. alkoxysiloxangruppenhaltigen HALS-Verbindungen umgesetzt. Die HALS-Reste sind auf diese Weise kovalent und hydrolysestabil im Polysiloxanblock des Polymeren gebunden. Sie sind unter den Bedingungen der Plastverarbeitung nicht flüchtig und befinden sich bevorzugt in der Oberflächenschicht des Polymeren. Mit geringem Einsatz an HALS-Verbindung wird ein maximaler Schutz vor Licht und Sauerstoff gewährleistet.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von gegen Licht und Sauerstoffeinwirkung langzeitgeschützten, durch anionische Polymerisation hergestellten Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der anionischen Copolymerisation von Olefinen mit cyclischen Siloxanen entstandenen Polymerketten mit Silanolendgruppen mit Essigsäure abgebrochen werden. Die so erhaltenen silanolgruppenhaltigen Polymere werden nachfolgend mit alkoxy-silan- bzw. alkoxyaloxangruppenhaltigen HALS-Verbindungen der Formel:



wobei $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$



$\text{R}' = \text{Me}, \text{H}$

R^1 kann teilweise durch R^2 ersetzt sein

$\text{R}^2 = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$

$\text{R}^3 = \text{Me}, \text{Et}$

(mono- oder trifunktionelle Abbrecher sind ebenfalls möglich) bedeuten, umgesetzt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gegen Licht- und Sauerstoffeinwirkung langzeitgeschützten Polymeren der allgemeinen Formeln:

$\text{L}'(\text{BA})_n \quad n = 1-3$

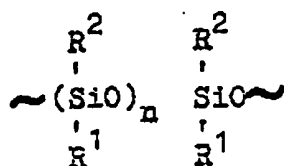
$\text{A}(\text{BL}')_2$

$(\text{L}'\text{BAB})_n$

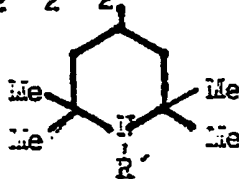
wobei A = Polyolefinblock

B = Polysiloxanblock

L' = Silanyl oder Siloxanyl mit HALS (Hindered Amine Light Stabilizer)-Resten, z. B. sterisch gehinderte Piperidinreste, der allgemeinen Formel:



$\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$



$\text{R}' = \text{Me}, \text{H}$

R^1 kann teilweise durch

R^2 ersetzt sein

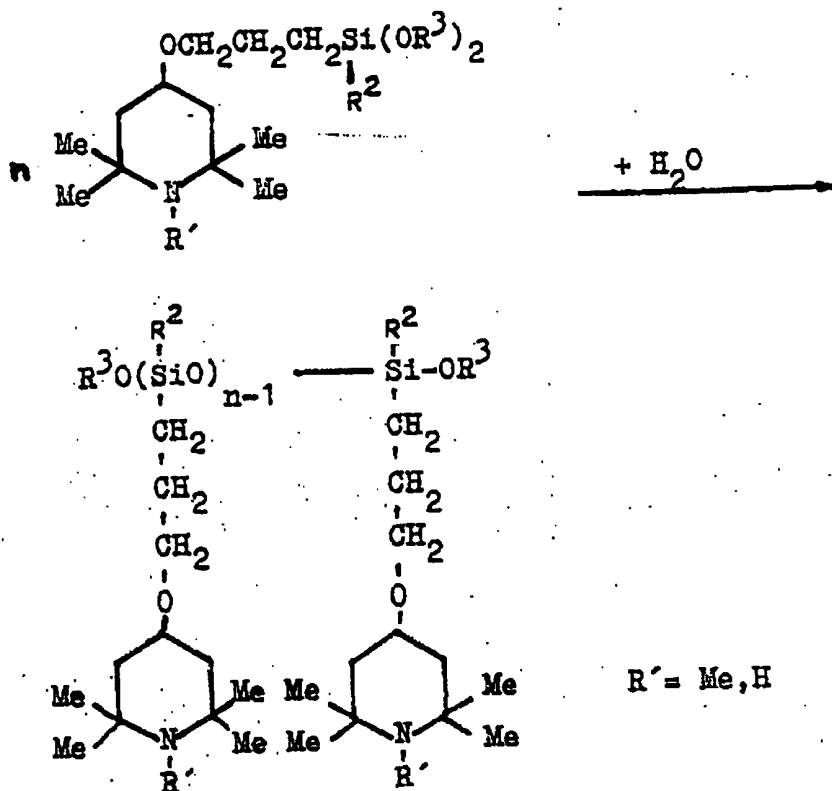
$\text{R}^2 = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$

$n = 0-20$

(analoge Verbindungen mit mono- oder trifunktionellen Silaneinheiten sind ebenfalls möglich).

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der Technik wird die Stabilisierung von Polymeren mit HALS-Verbindungen meist durch physikalisches Zumischen der Stabilisatoren durchgeführt. Auf Grund der hohen Flüchtigkeit neigen die angewendeten Substanzen bei der thermischen Verarbeitung jedoch in erheblichem Maße zum Ausdiffundieren. Deshalb wurde versucht, weniger flüchtige, höhermolekulare Verbindungen zu entwickeln. Eine technische Lösung wurde in der Synthese von höhermolekularen Verbindungen wie z. B.



Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Nichtflüchtigkeit der HALS-Verbindung, ihre hydrolysestabile Verknüpfung mit dem siloxanhaltigen Polymer und, da sich erfindungsgemäß die HALS-Verbindungen im Polysiloxanblock befinden, eine hohe Konzentration der Stabilisatorgruppen in der Oberflächenschicht. Die genannten Vorteile stellen einen technischen Fortschritt der bisher bekannten Lösungen dar.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Herstellung von Polystyren-Polydimethylsiloxan-Copolymeren des Typs L'BA

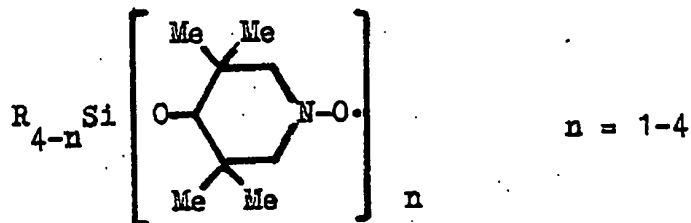
15,6 g (0,15 Mol) Styren werden mit 0,04 g ($8,3 \cdot 10^{-4}$ Mol) n-Butyllithium (gelöst in 5 ml Hexan) als Initiator in Tetrahydrofuran bei -78°C unter inerten Bedingungen anionisch polymerisiert. Anschließend werden 15,6 g (0,07 Mol) Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3), gelöst in 40 ml Tetrahydrofuran, bei Zimmertemperatur zugesetzt und die Mischung auf $30-50^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach beendeter Copolymerisation wird mit 1 ml Essigsäure abgebrochen und danach 1 g einer Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt. Zur Stabilisierung wird die Polymerlösung mit 0,48 g ($1,26 \cdot 10^{-3}$ Mol) Ethoxymethylphenyl (1,2,2,6,6-pentamethylpiperid-4-yloxy)-propylsilan sowie einigen Tropfen Di-butyl-Sn-dilaurat versetzt und eine Stunde auf 100°C erhitzt. Zur Aufarbeitung wird die stabilisierte Polymerlösung aus Methanol gefällt und umgefällt. Nach dem Absaugen wird das Polymer eine Woche im Vakuumtrockenschrank bei 60°C getrocknet.

Beispiel 2: Herstellung von Polybutadien-Polydimethylsiloxan-Copolymeren des Typs L'BA

37,4 g (0,69 Mol) Butadien werden mit 1,19 g ($1,86 \cdot 10^{-2}$ Mol) n-Butyllithium (gelöst in 17,8 ml Hexan) als Initiator in Hexan bei 50°C unter inerten Bedingungen anionisch polymerisiert. Anschließend werden 17,5 g (0,079 Mol) Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3), gelöst in 50 ml Tetrahydrofuran, zugesetzt. Stabilisierung und Aufarbeitung siehe Beispiel 1

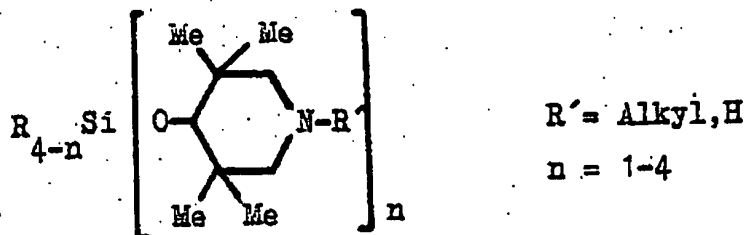
Beispiele 3 bis 6: Herstellung von Polystyren- bzw. Polybutadien-Polydimethylsiloxan-Copolymeren der Typen L'(BA)₂ und L'(BA)₃

Es wurde nach der im Beispiel 1 bzw. 2 beschriebenen Methode verfahren. Als Alkoxysilane wurden Diethoxymethyl(1,2,2,6,6-pentamethylpiperid-4-yloxy)propylsilan und Triethoxy(1,2,2,6,6-pentamethylpiperid-4-yloxy)propylsilan eingesetzt.



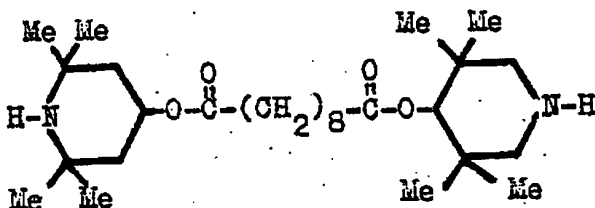
(SU 406 833, 407 908, 468 942, 553 262, 610 843, 696 022, 732 324; DT 2 204 659)

bzw.



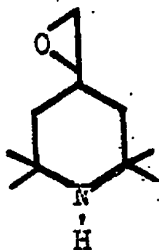
(SU 521 268; DT 2 621 842, 2 621 856) gefunden. Da die SiOC-Bindungen der Substanzen nicht hydrolysebeständig sind, werden bei längerer Lagerung durch Luftfeuchtigkeit niedermolekulare Fragmente gebildet, die dann wiederum eine hohe Flüchtigkeit besitzen.

Es sind weiterhin höhermolekulare, Si-freie Verbindungen, wie z.B.



TINUVIN 770 (DT 2 258 752)

beschrieben. In einer anderen Lösungsvariante wurden geeignete Verbindungen zu hochmolekularen Produkten polymerisiert, z.B.



Polymerisation mit KOH

(JA 57 168 916)

Der Nachteil dieser höhermolekularen HALS-Verbindungen besteht darin, daß sie sich nur zu einem geringen Teil an der Oberfläche des Polymeren befinden, wo sie ihre Hauptwirksamkeit besitzen, d.h., daß ein großer Teil des im Polymer enthaltenen HALS-Produktes wirkungslos bleibt.

Im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Lösung kann aus der Literatur belegt werden, daß die Außenschicht eines Polystyren-Polydimethylsiloxan-Copolymeren aus reinem Polydimethylsiloxan besteht. (Clark, D.T.; Dilks, A.; Peeling, J.; Thomas, H.R.; Faraday Discuss. Chem. Soc. 60 [1976] 183-95).

Es wurde bereits gefunden (DD-PS 147 247), daß man durch anionische Polymerisation hergestellte Mono- oder Dianionen mit antioxydationsgruppenhaltigen halogen- oder Acyloxysilanen abbrechen kann.

Es wurde weiter gefunden (DD-PS 208 471), daß man UV-Absorber fest im Siloxananteil von Copolymeren verankern kann, indem man die durch anionische Copolymerisation von Olefinen mit cyclischen Siloxanen hergestellten Mono- oder Dianionen mit reaktiven halogenpropylgruppenhaltigen Siliciumverbindungen abbricht und danach durch polymeranaloge nukleophile Substitution der Halogenatome der Halogenpropylgruppen hydroxylgruppenhaltige UV-Stabilisatoren, wie z.B. 2,4-Dihydroxybenzophenon, einführt. Beide Einbaumöglichkeiten sind für die HALS-Verbindungen ungeeignet und führen nicht zu den gewünschten Produkten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, durch HALS-Gruppen gegen Licht- und Sauerstoffeinwirkung langzeitgeschützte Polymere herzustellen. Die HALS-Gruppen sollen sich bevorzugt an der Oberfläche des Polymeren befinden und sich auch bei längerer Lagerung oder thermischen Behandlung der Polymeren, wie z. B. Formgebung, nicht verflüchtigen. Es soll mit einem relativ geringen Anteil an HALS-Verbindung ein maximaler Licht- und Oxydationsschutz der Polymeren erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, Polymere mit HALS-Resten zu synthetisieren, bei denen der HALS-Rest hydrolysestabil gebunden ist, sich bei der Verarbeitung nicht verflüchtigt und sich bevorzugt in der Oberflächenschicht befindet. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung derartiger Polymere besteht in einer anionischen Blockcopolymerisation von Olefinen mit cyclischen Siloxanen und dem Abbruch der Polymerisation mit Essigsäure. Auf diese Weise entstehen Blockcopolymere mit SiOH-Endgruppen. Durch anschließende Umsetzung der SiOH-Endgruppen an Copolymeren mit alkoxy-silan- bzw. alkoxy-siloxangruppenhaltigen HALS-Verbindungen werden unter ROH-Abspaltung und Knüpfung von SiOSi-Bindungen die HALS-Reste kovalent mit dem Polymer verknüpft. Die anionische Polymerisation wird bevorzugt in aprotischen (z. B. Hexan) oder aprotisch dipolaren Lösungsmitteln (z. B. Tetrahydrofuran) durchgeführt. Die Polymerisationstemperatur liegt bei -80°C bis $+50^{\circ}\text{C}$. Als Initiatoren werden metallorganische Verbindungen der 1. bis 3. Hauptgruppe des Periodensystems (z. B. Li-Alkyle) oder alkalimetallaromaten, (z. B. Na- oder K-Naphthalen) verwendet.

Bei der Copolymerisation der Olefine mit cyclischen Siloxanen, wie z. B. Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3) oder Oktamethylcyclotetrasiloxan (D_4), entstehen in Abhängigkeit vom verwendeten Initiator Polymeranionen des Typs AB^- bzw. ^-BA (A = Polyolefin, B = Polysiloxan) mit Silanolendgruppen. Diese Polymermono- oder dianionen werden bei Zimmertemperatur mit Essigsäure abgebrochen. Anschließend werden die Silanolgruppen mit alkoxy-silan- bzw. alkoxy-siloxangruppenhaltigen HALS-Verbindungen unter katalytischer Wirkung einer Sn-organischen Verbindung umgesetzt. Dabei entstehen Produkte der allgemeinen Formeln:

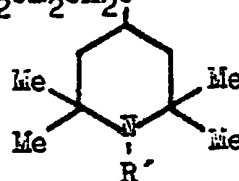
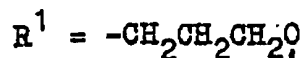
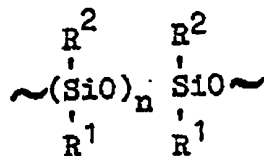


wobei A = Polyolefinblock

B = Polysiloxanblock

L^1 = Silanyl oder Siloxanyl mit HALS-Resten, z. B.

sterisch gehinderte Piperidinreste, der allgemeinen Formel:



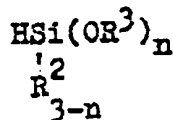
$\text{R}' = \text{Me}, \text{H}$, R^1 kann teilweise

$\text{R}^2 = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$

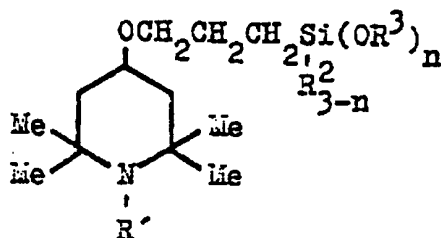
$n = 0-20$

durch R^2 ersetzt sein

(analoge Verbindungen mit mono- oder trifunktionellen Silaneinheiten sind ebenfalls möglich)
bedeuten. Für das erfindungsgemäße Verfahren können die HALS-Verbindungen z. B. so hergestellt werden, daß zunächst nach bekannten Methoden 2,2,6,6-Tetramethyl- bzw. 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-ol gewonnen und mit Allylchlorid in den entsprechenden Allylether umgewandelt wird. Durch Addition von Alkoxy-silanen der Formel:



an den Allylether entstehen Produkte der folgenden Formel:



$\text{R}' = \text{Me}, \text{H}$

$\text{R}^2 = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$

$\text{R}^3 = \text{Me}, \text{Et}$

$n = 1-3$

Die entsprechenden di- und trifunktionellen Alkoxy-silane mit HALS-Resten können schließlich durch partielle Hydrolyse in Alkoxy-siloxane umgewandelt werden. Beispielweise reagiert ein difunktionelles Alkoxy-silan nach folgender Gleichung:

PATTERN FORMING MATERIAL

Patent Number: JP60052845
Publication date: 1985-03-26
Inventor(s): NAKAHAMA SEIICHI; others: 03
Applicant(s): NIPPON GOSEI GOMU KK
Requested Patent: ☐ JP60052845
Application Number: JP19830160259 19830902
Priority Number(s):
IPC Classification: G03C1/71; G03F7/10
EC Classification:
Equivalents: JP1676439C, JP3044290B

Abstract

PURPOSE:To extend the exposure or development latitude by using a specified polymer and a compound which produces a cation or anion seed under light or ionized radiation as principal components.

CONSTITUTION:This pattern forming material sensitive to light or ionized radiation contains a polymer having silyl groups and a compound which produces a cation or anion seed under light or ionized radiation as principal components. The silyl groups in the polymer are easily eliminated by light or ionized radiation as a sensitizing means and by the action of a sensitizer, so when a developer which does not dissolve the polymer having silyl groups and dissolves a polymer prep. by eliminating silyl groups is used after irradiating light or ionized radiation on the pattern forming material, a positive pattern is formed. When a developer which dissolves the polymer having silyl groups and does not dissolve a polymer prep. by eliminating silyl groups is used, a negative pattern is formed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

POLYMER HAVING PHENOLIC HYDROXYL GROUP

Patent Number: JP63268703
Publication date: 1988-11-07
Inventor(s): GOTO JUNICHI; others: 02
Applicant(s): MITSUBISHI KASEI CORP
Requested Patent: ☐ JP63268703
Application Number: JP19870105286 19870428
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F8/14; C08F8/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a polymer having a main chain composed of a chemically stable hydrocarbon chain, having reactive phenolic hydroxyl group at the terminal or on side chain and useful e.g. as an agent for improving compatibility and adhesivity between a polymer and a polyolefin by adding to a resin.

CONSTITUTION: The objective polymer has a main chain composed of a saturated or mostly saturated hydrocarbon chain (e.g. hydrogenated polybutadiene), a number-average molecular weight of 500-20,000 and phenolic hydroxy groups of formula (the hydrogen on the benzene ring may be substituted with alkyl group) bonded to a terminal or side chain directly or via an ester bond or ether bond. The average number of the phenolic hydroxyl groups is 1-5. The polymer can be produced e.g. by carrying out ester interchange reaction of a hydrogenated polybutadiene having alcoholic hydroxyl group at the terminal with methyl ester of hydroxybenzoic acid, thereby phenolating the polymer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

NOVEL LIVING BLOCK COPOLYMER AND MANUFACTURE OF THE SAME

Patent Number: JP59053515
Publication date: 1984-03-28
Inventor(s): NAKAHAMA SEIICHI; others: 04
Applicant(s): TOUNEN SEKIYU KAGAKU KK
Requested Patent: ☐ JP59053515
Application Number: JP19820164076 19820922
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F297/02
EC Classification:
Equivalents: JP1519375C, JP63067485B

Abstract

PURPOSE: To readily obtain titled copolymer with narrow molecular weight distribution, by the first polymerization, in specific condition, of an intermediate prepared from a specific vinyl monomer and substituted silyl group-contg. compound, followed by copolymerization between the formed polymer and a styrene compound.

CONSTITUTION: First, an intermediate of formula II [Z is of formula III (m is 0-6), etc.] prepared by bringing (A) a vinyl monomer of formula I (X is amino) (e.g., p-aminostyrene) into contact with (B) a substituted silyl group-contg. compound of formula $R<1>R<2>R<3>Si-(R<1>-R<3> \text{ are each alkyl or aryl})$ [e.g., $(CH_3SiCl)_3$] is subjected to polymerization in the presence of (C) an anionic polymerization initiator (pref. n-butyl lithium) to form a living polymer having recurring unit of formula IV, which is then copolymerized with (D) a styrene compound of formula V (R is methyl; Q is vinyl, etc.) thus obtaining the objective copolymer having bond between recurring units of formulae VI and VII, respectively.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

NOVEL BLOCK COPOLYMER AND MANUFACTURE OF THE SAME

Patent Number: JP59053516
 Publication date: 1984-03-28
 Inventor(s): NAKAHAMA SEIICHI; others: 04
 Applicant(s): TOUNEN SEKIYU KAGAKU KK
 Requested Patent: ☐ JP59053516
 Application Number: JP19820164077 19820922
 Priority Number(s):
 IPC Classification: C08F297/02; C08F8/12
 EC Classification:
 Equivalents: JP1519376C, JP63067486B

Abstract

PURPOSE: To obtain titled copolymer with both thermoplastic and functional characteristics, by first carrying out a copolymerization between a styrene compound and polymer formed by polymerization of an intermediate derived from a vinyl monomer and substituted silyl group-contg. compound, followed by reaction with a proton donor.

CONSTITUTION: An intermediate of formula II (Z is of formula III, etc.) prepared by bringing (A) a vinyl monomer of formula I (X is amino) (e.g., p-amino styrene) into contact with (B) a substituted silyl group-contg. compound of formula: $R<3>R<4>R<5>Si-(R<3>-R<5>)$ are each alkyl, or aryl) [e.g., $(CH_3)_3SiCl$, etc.] is subjected to polymerization in the presence of (C) an anionic polymerization initiator (pref. n-butyl lithium) to form a living polymer having recurring unit of formula IV, which is then copolymerized with (D) a styrene compound of formula V (R is H, or methyl, Q is H, etc.) followed by being brought into contact with (E) a proton donor (e.g., hydrochloric acid), thus obtaining the objective copolymer having bond between recurring units of formulae VI and VII, respectively.

Data supplied from the esp@cenet database - 12